



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C02F 3/28	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/20778 (43) Date de publication internationale: 12 juin 1997 (12.06.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01873</p> <p>(22) Date de dépôt international: 26 novembre 1996 (26.11.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/14315 4 décembre 1995 (04.12.95) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): DEGRE-MONT [FR/FR]; 183, avenue du 18-Juin-1940, F-92508 Rueil-Malmaison Cédex (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): EHLINGER, Frédéric [FR/FR]; Le Clos-Dumas, Hourton, F-33160 Saint-Aubin-de-Médoc (FR).</p> <p>(74) Mandataires: ARMENGAUD, Alain etc.; Cabinet Armengaud Aîné, 3, avenue Bugeaud, F-75116 Paris (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	

(54) Title: METHOD FOR TREATING EFFLUENTS BY ANAEROBIC FERMENTATION TO REMOVE SULPHATES THEREFROM

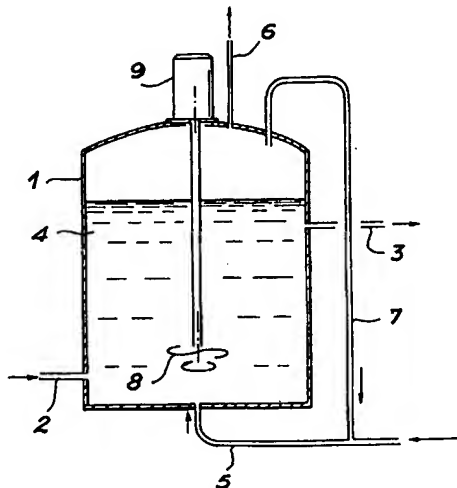
(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT PAR FERMENTATION ANAEROBIE D'EAUX RESIDUAIRES POUR L'ELIMINATION DES SULFATES

(57) Abstract

A method for treating effluents by anaerobic fermentation to remove sulphates therefrom without generating methane, wherein the hydrogen sulphide generated is stripped using an inert gas, characterized in that it is implemented in a single infinitely mixed, i.e. completely mixed free-culture reactor in which stripping is performed directly using an exogenous inert gas delivered into the biomass, and the residence time of the effluent in the reactor is from 2 to 48 hours while the pH of the medium is self-adjusted to 6.7 ± 0.2 .

(57) Abrégé

Procédé de traitement, par fermentation anaérobie, d'eaux résiduaires en vue de l'élimination des sulfates qu'elles contiennent, sans méthanisation, avec strippage de l'hydrogène sulfuré produit, au moyen d'un gaz inerte caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre dans un réacteur unique, du type à culture libre, infiniment mélangé, c'est-à-dire à mélange intégral, dans lequel s'effectue directement le strippage à l'aide d'un gaz inerte exogène introduit au sein de la biomasse, le temps de séjour de l'effluent dans ce réacteur étant compris entre 2 et 48 heures et le pH du milieu s'auto-régulant à $6,7 \pm 0,2$.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Belarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KF	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Procédé de traitement par fermentation anaérobie d'eaux résiduaires pour l'élimination des sulfates

5

La présente invention concerne un procédé de traitement, par fermentation anaérobie, d'eaux résiduaires en vue de l'élimination des sulfates qu'elles contiennent.

10

On sait que la dégradation de la matière organique, présente dans les eaux résiduaires, par digestion anaérobie, est réalisée par un écosystème complexe ayant pour phase ultime une fermentation se traduisant par la production de méthane. Le rendement de l'épuration à laquelle sont ainsi soumises ces eaux

15 dépend donc en particulier de l'efficacité de cette dernière phase.

20

L'écosystème consiste en un mélange de genres bactériens commensaux, dont les matières organiques constituent la chaîne alimentaire, ce qui se traduit par leur destruction progressive. On peut distinguer trois phases séparées, généralement

simultanées dans les appareils de traitement ou coexistent à la fois les différents genres microbiens et des matières à différents stades de leur dégradation. Ces trois phases sont respectivement l'hydrolyse-acidogénèse, l'acétogénèse, et la méthanogénèse.

25

Lors de la première phase réalisée par des bactéries extrêmement diverses : mésophiles ou thermophiles, anaérobies strictes ou facultatives, les molécules complexes sont hydrolysées en molécules plus simples dénommées acides gras volatils (ou AGV) tels que l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique et en composés gazeux tels que l'hydrogène et le gaz carbonique.

30

La deuxième phase correspond à la transformation de ces acides organiques polycarbonés en acide acétique et elle est réalisée à l'aide de bactéries dites acétogènes qui produisent de l'hydrogène et du gaz carbonique.

Enfin, la troisième étape constitue la méthanisation au cours de laquelle les métabolites résiduels sont transformés en méthane par des bactéries méthanogènes anaérobies de deux espèces distinctes, les unes dites hydrogénophiles utilisant
5 l'hydrogène et le gaz carbonique, les autres dites acétoclastes, utilisant l'acide acétique.

Lorsque, comme c'est souvent le cas, les eaux résiduaires contiennent des sulfates en plus des matières organiques, il se développe en leur présence une flore dite
10 sulfato-réductrice. Celle-ci produit de l'hydrogène sulfuré (H_2S) et perturbe le fonctionnement de l'écosystème épuratoire de la façon suivante :

- au cours de la deuxième phase, (l'acétogénèse) les bactéries sulfato-réductrices consomment une partie des AGV, au détriment des bactéries acétogènes, c'est-à-
15 dire de la production d'acide acétique et donc de méthane. De plus, l'hydrogène sulfuré produit inhibe le fonctionnement des acétogènes si bien qu'une fraction des AGV peut échapper à la dégradation et subsister dans le liquide résiduaire à l'issue du traitement ;
- 20 - les bactéries sulfato-réductrices nuisent également à la troisième phase (la méthanogénèse) d'une part parce qu'elles consomment l'hydrogène et le gaz carbonique au préjudice des bactéries méthanogènes et d'autre part, parce que l'hydrogène sulfuré produit inhibe le fonctionnement des bactéries acétoclastes.
- 25 La présence de sulfates dans des effluents destinés à être épurés par fermentation méthanique risque donc de limiter les performances des réacteurs biologiques dans lesquels s'effectue cette fermentation.

Il est possible d'éviter les phénomènes d'inhibition en isolant physiquement des
30 autres phases, la phase la plus sensible c'est-à-dire celle de formation du méthane (la méthanogénèse). Dans ce but, on a été amené à créer dans deux réacteurs séparés les conditions biologiques nécessaires à la réalisation des différentes étapes du processus.

Dans le second réacteur, l'effluent ainsi modifié subit d'autres modifications : en particulier, on peut y favoriser la fermentation méthanique.

5 Dans EP-A-241 999, est décrite une fermentation méthanique par passages successifs de l'effluent dans deux réacteurs à culture fixée. L'acidification se déroule dans le premier réacteur et elle est couplée à une réduction biologique des sulfates. L'effluent sortant du premier réacteur est débarrassé de l'hydrogène sulfuré par stripping au moyen d'un gaz inerte vis-à-vis du processus biologique dans un ouvrage intermédiaire ou colonne de stripping, avant d'être admis dans le second
10 réacteur.

Cette solution connue nécessite une régulation du pH entre 6,5 et 6,7, de façon à favoriser la sulfato-réduction et le stripping de l' H_2S à l'extérieur du réacteur, ce qui constitue une opération coûteuse et difficile à optimiser dans un ouvrage industriel,
15 en particulier dans le cas où l'on utilise dans ce but de l'acide sulfurique qui accroît encore la teneur en sulfates.

EP-A-0 418 121 décrit un procédé de traitement par fermentation anaérobie d'eaux résiduaires qui consiste à utiliser un réacteur unique à culture libre, infiniment
20 mélangé, dans lequel on introduit au sein de la biomasse qu'il contient un gaz neutre destiné au déplacement de l' H_2S formé. L'expérience montre que ce procédé ne permet pas de résoudre le problème mentionné ci-dessus notamment en ce qui concerne l'absence de formation de méthane.

25 Partant de cet état de la technique, la présente invention se propose d'apporter un procédé de fermentation anaérobie des sulfates par une culture bactérienne libre, ce procédé étant mis en oeuvre dans un réacteur unique spécifique où s'effectue l'étape d'hydrolyse-acétogénèse en absence d'oxygène et sans formation de méthane.

30 Dans ce but, l'invention concerne un procédé de traitement, par fermentation anaérobie, d'eaux résiduaires, en vue de l'élimination des sulfates qu'elles contiennent, et sans méthanisation, avec stripping de l'hydrogène sulfuré produit,

au moyen d'un gaz inerte caractérisé en ce que ce procédé est mis en oeuvre dans un réacteur unique, du type à culture libre, infiniment mélangé c'est-à-dire à mélange intégral dans lequel s'effectue directement le strippage à l'aide d'un gaz inerte exogène introduit au sein de la biomasse, le temps de séjour de l'effluent dans le réacteur étant compris entre 2 et 48 heures et le pH du milieu s'auto-régulant à $6,7 \pm 0,2$.

Selon l'invention, le gaz neutre utilisé pour le strippage peut être de l'azote, de l'hélium, ou de l'argon.

Comme on le comprend, dans le réacteur selon la présente invention, on organise simultanément les réactions d'acidogénèse et de sulfato-réductions. La fermentation anaérobie des sulfates dans ce réacteur par une culture bactérienne libre est caractérisée par le fait qu'elle ne produit absolument pas de méthane. L'absence de méthane résulte de l'absence de bactéries méthanogènes. En effet, le temps de séjour de l'effluent dans le réacteur selon la présente invention, compris entre 2 et 48 heures est trop court pour permettre le développement de telles bactéries méthanogènes. Par ailleurs, de telles bactéries n'ont pas la possibilité de se fixer sur un support étant donné que le réacteur selon l'invention est du type à culture libre.

Les essais auxquels s'est livré la demanderesse sur un réacteur pilote selon la présente invention ont donné lieu à un gaz dont la composition est la suivante :

$N_2 = 60\%$

$CO_2 = 30\%$

$H_2S = 10\%$

Cette composition démontre clairement l'absence d'une phase de méthanisation dans le réacteur selon la présente invention.

Par ailleurs, on a constaté de façon absolument surprenante qu'en menant, selon l'invention, la fermentation anaérobie (Acidogénèse-sulfato-réduction) avec déplacement de l' H_2S formé au moyen d'un gaz inerte exogène (azote, hélium ou

argon) introduit dans le réacteur au sein de la biomasse, le pH du milieu s'établissait et s'auto-régulait à $6,7 \pm 0,2$ et que le taux de réduction des sulfates s'établissait aux environs de 80% alors que, en mettant en oeuvre les procédés connus, le pH variait dans des limites importantes, ce qui nécessitait des mesures coûteuses de contrôle de pH dans le réacteur, par exemple des additions de soude ou de chaux, et le taux de conversion des sulfates ne dépassait pas 50%.

On peut mettre en oeuvre le procédé selon l'invention au moyen, comme le montre la figure unique du dessin annexé, d'un réacteur à culture libre, infiniment mélangé, c'est-à-dire du type à mélange intégral, constitué par une enceinte 1 dans laquelle l'effluent à traiter est amené dans le réacteur au sein de la biomasse 4 par l'intermédiaire d'une canalisation 2 et de laquelle il sort, épuré, par une canalisation 3.

La biomasse se présente sous la forme d'une culture libre et celle-ci est constamment brassée par un organe 8 adapté, mue par un moteur 9.

Selon l'invention, le strippage de l'hydrogène sulfuré produit dans le réacteur est effectué par une injection de gaz inerte (Azote, Hélium ou argon) directement dans le réacteur au sein de la biomasse. Cette caractéristique permet de provoquer une remontée du pH qui, d'une part favorise le déplacement de l' H_2S de la phase liquide vers la phase gazeuse et, d'autre part, favorise l'activité des bactéries sulfato-réductrices et donc l'élimination des sulfates. Comme on le voit sur le dessin, le gaz neutre est introduit dans l'enceinte 1 du réacteur, au sein de la biomasse 4, à l'aide d'une canalisation 5. Le départ de l' H_2S entraîné par le gaz inerte par l'intermédiaire de l'évacuation 6 permet de diminuer la teneur en sulfures dissous jusqu'à des valeurs de l'ordre de 100 mg/l.

Il demeure bien entendu que l'invention n'est pas limitée aux différents modes de mise en oeuvre décrits ci-dessus mais qu'elle englobe toutes les variantes.

REVENDICATIONS.

1 - Procédé de traitement, par fermentation anaérobie, d'eaux résiduaires en vue de l'élimination des sulfates qu'elles contiennent, sans méthanisation, avec strippage
5 de l'hydrogène sulfuré produit, au moyen d'un gaz inerte caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre dans un réacteur unique, du type à culture libre, infiniment mélangé, c'est-à-dire à mélange intégral, dans lequel s'effectue directement le strippage à l'aide d'un gaz inerte exogène introduit au sein de la biomasse, le temps de séjour de l'effluent dans ce réacteur étant compris entre 2 et 48 heures et le pH du milieu
10 s'auto-régulant à $6,7 \pm 0,2$.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le gaz neutre utilisé pour le strippage est choisi parmi les gaz suivants : azote, hélium et l'argon.

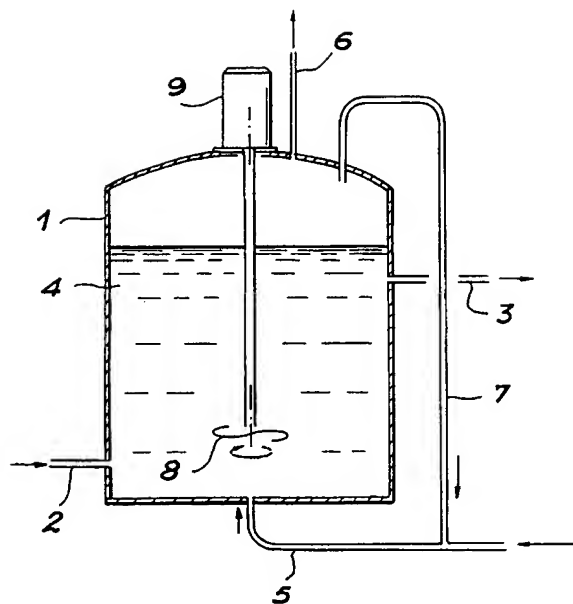


FIG. 1

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C02F3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 418 121 A (DEGREMONT) 20 March 1991 see the whole document ---	1
A	FR 2 461 684 A (DEGREMONT SA) 6 February 1981 see claim 1 ---	1
A	EP 0 331 806 A (PASSAVANT WERKE) 13 September 1989 see the whole document ---	1
A	EP 0 241 999 A (GIST BROCADES NV) 21 October 1987 see page 3, line 18 - line 40 see page 4, line 48 - line 50 ---	1,2
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"O" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 1997

Date of mailing of the international search report

10.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 SV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Gonzalez Arias, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 96/01873

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 639 (C-1282), 6 December 1994 & JP 06 246294 A (TOSHIBA CORP), 6 September 1994, see abstract -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PC1/FR 96/01873

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0418121 A	20-03-91	FR 2651769 A CA 2024993 A US 5298163 A	15-03-91 15-03-91 29-03-94
FR 2461684 A	06-02-81	AR 226433 A FR 2484990 A	15-07-82 24-12-81
EP 0331806 A	13-09-89	DE 3807607 A	21-09-89
EP 0241999 A	21-10-87	EP 0241602 A DE 3772240 A ES 2024488 T JP 62244495 A US 4735723 A	21-10-87 26-09-91 01-03-92 24-10-87 05-04-88

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C02F3/28		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C02F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 418 121 A (DEGREMONT) 20 Mars 1991 voir le document en entier ---	1
A	FR 2 461 684 A (DEGREMONT SA) 6 Février 1981 voir revendication 1 ---	1
A	EP 0 331 806 A (PASSAVANT WERKE) 13 Septembre 1989 voir le document en entier ---	1
A	EP 0 241 999 A (GIST BROCADES NV) 21 Octobre 1987 voir page 3, ligne 18 - ligne 40 voir page 4, ligne 48 - ligne 50 --- -/-	1,2
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (celle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tout autre moyen "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
3 Mars 1997	10.03.97	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale: Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Gonzalez Arias, M	

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1993)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. e Internationale No

PC1/FR 96/01873

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 639 (C-1282), 6 Décembre 1994 & JP 06 246294 A (TOSHIBA CORP), 6 Septembre 1994, voir abrégé</p> <p>-----</p>	1

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP 0418121 A	20-03-91	FR 2651769 A	15-03-91
		CA 2024993 A	15-03-91
		US 5298163 A	29-03-94

FR 2461684 A	06-02-81	AR 226433 A	15-07-82
		FR 2484990 A	24-12-81

EP 0331806 A	13-09-89	DE 3807607 A	21-09-89

EP 0241999 A	21-10-87	EP 0241602 A	21-10-87
		DE 3772240 A	26-09-91
		ES 2024488 T	01-03-92
		JP 62244495 A	24-10-87
		US 4735723 A	05-04-88
